

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-177143

(43)Date of publication of application : 20.07.1993

(51)Int.Cl.

B01J 31/08
C01B 15/04
C07D301/12

(21)Application number : 03-162299

(71)Applicant : MONTEDISON SPA

(22)Date of filing : 07.06.1991

(72)Inventor : VENTURELLO CARLO
D ALOISIO RINO
RICCI MARCO

(30)Priority

Priority number : 82 24154 Priority date : 10.11.1982 Priority country : IT

(54) CATALYST FOR OLEFIN EPOXIDATION AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an olefin epoxidation catalyst by fixing a peroxide compound to macro porous polystyrene or to silicone resin.

CONSTITUTION: The catalyst is formed by reacting an oxygenated tungsten derivative, an oxygenated derivative of an element selected from P or As and hydrogen peroxide, in an aqueous acid phase, with an onium salt fixed to macro porous polystyrene or to silicone resin, wherein the reaction is carried out under an atmospheric pressure at 0-100° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.06.1991

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2022939

[Date of registration] 26.02.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 24.05.2003

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-177143

(43) 公開日 平成5年(1993)7月20日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 31/08	Z	7821-4G		
C 0 1 B 15/04		7305-4G		
C 0 7 D 301/12	Z			

審査請求 有 発明の数 2 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平3-162299	(71) 出願人	591144110
(62) 分割の表示	特願昭58-209256の分割		モンテディソン・エッセ・ピ・ア
(22) 出願日	昭和58年(1983)11月9日		MONTEDISON SOCIETA PER AZIONI
(31) 優先権主張番号	2 4 1 5 4 A / 8 2		イタリア国ミラノ、フォロ・ブオナバルテ 31
(32) 優先日	1982年11月10日	(72) 発明者	カルロ・ベントゥレルロ
(33) 優先権主張国	イタリア (I T)		イタリア国ノバラ、ピア・ベンティトレ・ マルツォ、135
		(72) 発明者	リノ・ダロイシオ
			イタリア国ノバラ、ピア・ロメンティノ、 25
		(74) 代理人	弁理士 倉内 基弘
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィンのエポキシ化用触媒及びその製造法

(57) 【要約】

【目的】 ペルオキシド化合物がマクロ多孔性重合体ポリスチレン又はシリコーン樹脂に固定されたオレフィンのエポキシ化用触媒を提供する。

【構成】 水性酸相中に含有されたタングステンの含酸素誘導体と、P及びAsから選定される元素の含酸素誘導体と、過酸化水素とを、マクロ多孔性重合体ポリスチレン又はシリコーン樹脂に固定されたオニウム塩と反応させることによって形成する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性酸相中に含有されたタングステンの含酸素誘導体と、P及びAsから選定される元素の含酸素誘導体と、過酸化水素とを、マクロ多孔性重合体ポリスチレン又はシリコーン樹脂に固定されたオニウム塩と反応させることによって製造したことを特徴とするマクロ多孔性重合体ポリスチレン又はシリコーン樹脂に固定されたオレフィンのエポキシ化用触媒。

【請求項2】 4よりも低いpHを有する水性相中に含有されたタングステンの含酸素誘導体と、P及びAsから選定される元素の含酸素誘導体と、過酸化水素とを、マクロ多孔性重合体ポリスチレン又はシリコーン樹脂に固定されたオニウム塩と反応させることを特徴とする、マクロ多孔性重合体ポリスチレン又はシリコーン樹脂に固定されたエポキシ化触媒の製造法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

【0001】本発明は、タングステン及び燐又はヒ素並びにオニウム塩からの陽イオン基を基材としたベルオキシド化合物がマクロ多孔性重合体ポリスチレン又はシリコーン樹脂に固定されてなるオレフィンのエポキシ化用触媒及びその製造法に関する。

【0002】かかる化合物は、次のおよそ式(I)



【上記式中、Qは以下で更に詳細に定義するオニウム塩の陽イオンを表わし、XはP又はAs原子を表わし、そしてnは0、1及び2から選定される数である】によって表わすことができる。

【0003】上記化合物は、固体結晶又は粘性油のどちらかの形態をとることができる。

【0004】これらは、本発明の方法に従って適当な含酸素タングステン誘導体から及び適当な含酸素燐又はヒ素誘導体から出発して過酸化水素及びオニウム塩との反応によって得られる。

【0005】先に定義した式(I)の化合物は、本件出願人が知る限りでは、それ自体新規なものであり、そして式(I)の範囲内において、燐又はヒ素と共にタングステンを含む陰イオン性錯体及び以下に更に詳細に定義するオニウム陽イオンによって構成されると見なされる。

【0006】それにもかかわらず、本発明の化合物は以下に記載するような操作条件で上記出発化合物を反応させることから得られる生成物と定義することができ、かくして上記の構造は式(I)の範囲内でかかる化合物それ自体を単に規定する適当な想像上のものであると理解されたい。

【0007】かくして得られた化合物は、油状液体又は固体のどちらでも、興味ある用途を有する有用な化合物である。

【0008】実際に、それらの化合物中に存在する活性

2

酸素によって、これらの化合物は、一般的には酸化剤として、得には、例えばオレフィン結合を有する化合物のエポキシ化反応において用いることができる。かかる化合物に対して、これらはかなりのエポキシ化活性を示す。

【0009】特に本発明の化合物を反応体として用いるときには、これらは、オレフィンから出発してエポキシドを製造することを可能にする。又は、少量で用いるときには、これらは、例えば過酸化水素の如き酸化剤の助けを借りて実施される不飽和化合物の接触エポキシ化に対して均質相において又は相移動技術に従って優秀な触媒となる。

【0010】これに関連して、先に定義した如き式(I)の化合物は、次の当量式



【上記式中、記号mは2、3又は4から選定される整数であり、“act”は“活性”を表わし、そして他の記号は既に知られた意味を有する】によっても表わすことができる。

【0011】かくして得られたエポキシ化(エポキシ)化合物例えばオレフィンのエポキシド(エポキシ化合物)は、大規模な工業において有用なかなりの経済上の重要性を持つ化合物である。

【0012】実際に、一般的な用途としての有機合成用の有用な中間体としての他に、主な可能性のある用途としては、ウレタン、発泡製品、潤滑剤用グリコール、表面活性剤、可塑剤用エステル、ポリエステル等の製造工業における中間体としての用途を挙げることができる。最後に、かかるエポキシドは、熱硬化性エポキシ樹脂等の製造において直接的な用途を有する。

【0013】モリブデン及びタングステンの有機金属錯体、例えば、鉬酸若しくはカルボン酸のアシド又は有機バインダー(このバインダーは、ビリジノキシド又は複素環式窒素化合物例えばヒドロキシキノリン、ピコリン酸等である)を含有するモリブデン又はタングステン錯体は、過酸化水素によるオレフィン性結合のエポキシ化に対して適合する触媒として既に記載されている。

【0014】それにもかかわらず、上記のW又はMoの有機金属錯体の化学的差異は別として、本発明の目的である式(I)の化合物について言えば、触媒としてのそれらの活性は、一般には、 H_2O 、 H_2O_2 、触媒及びオレフィンをこれらのすべてに共通の均質有機溶媒中に溶解させてなる単一反応相での均質触媒反応に限定されることが分った。

【0015】実際に、オレフィンは水性相中に一般に不溶性であり、かくして操作は高濃度(>70%)の H_2O_2 で実施される。

【0016】これらの従来の操作条件は、極めて遅い反応速度、均質な溶剤/オレフィン/触媒系における H_2O_2 の限定された溶解度による酸化生成物(エポキシド

等)の低い生産性、加水分解生成物の存在による低い転化率及び低い選択性等をもたらす。

【0017】標準有機溶剤中における良好な溶解性及び水中における低い溶解性という特性によって、本発明の目的である式(I)の化合物は、相移動技術に従ったエポキシ化触媒として使用するのに特に適合する。

【0018】現在入手できる情報下では、本件出願人は、以下に記載の製造法に従って得られ、先に定義した如き式(I)を有し、そしてタングステン及び燐又はひ素を基材とし且つ活性酸素及びオニウム陽イオンを含有する化合物を扱った文献を見い出せない。

【0019】かくして、本発明の目的は、タングステン及び燐又はひ素を基材とし且つ活性酸素及びオニウム陽イオンを含有する一群の化合物であって、しかも、酸化反応特にオレフィン結合を持つ化合物のエポキシ化好ましくはいわゆる“相移動”技術に従って実施される反応において有用な用途を有する化合物を提供することである。

【0020】本発明の他の目的は、上記の特定化合物の製造法を提供することである。

【0021】これらの目的及び以下の説明から当業者には明らかになる更に他の目的は、本発明に従って、先に定義した如き式(I)の一群の化合物によって、また、水性酸相中に含有された適当な含酸素タングステン誘導体と、P及びAsから選定される元素の適当な含酸素誘導体と、過酸化水素とを、オニウム塩又はその前駆物質そして場合によっては該水性相と不混和性の有機相中に含有されたものと反応させることを特徴とするその製造法によって達成される。

【0022】反応塊から、かかる化合物は、通常の方法に従って、例えば有機相の分離、該相の濾過及び濾液の蒸発によって分離される。

【0023】より具体的に言えば、本発明の目的化合物は、実質上大気圧下で且つ好ましくは約20〜約80℃であるがしかし一般には約0〜約100℃の温度において、水性酸相中に含有させた適当な含酸素タングステン化合物、適当な含酸素燐又はひ素化合物及び過酸化水素を、オニウム塩そして場合によっては実質上水不混和性の有機溶剤中に含有させたものと、予め設定したモル比(厳密なものではないが)で反応させることによって製造される。

【0024】式(I)の化合物の製造においては、タングステン酸又はその対応するアルカリ金属塩の如き含酸素W(VI)化合物が使用される。

【0025】しかしながら、一般には、予知される反応条件下においてその場所で上記の含酸素W(VI)誘導体を生成することができるWの任意の誘導体又はタングステンそれ自体を用いることができる。かくして、例えば、 WO_3 、 W_2O_5 、 WO_3 、 WS_2 、 WS_3 、Wオキシ塩化物、W塩化物、Wヘキサカルボニル等を使用す

ることができる。

【0026】同様に、かかる反応では、例えば、燐酸、砒酸及びこれらのアルカリ塩の如きP(V)又はAs(V)の含酸素化合物が使用される。

【0027】しかしながら、この場合においても、予知される反応条件下にその場所で燐酸又は砒酸イオンを生成することができるP又はAs誘導体のどれでも使用することができる。

【0028】かくして、例えば、 P_2O_5 、 As_2O_5 、 PCl_5 、 $AsCl_5$ 、 $POCl_3$ 、 $AsOCl_3$ 、ポリ燐酸等を用いることができる。また、As及びW又はP及びWを含有する水溶性塩例えば砒タングステン酸及び燐タングステン酸の塩を用いることもできる。

【0029】オニウム塩は、それ自体知られそして式II
(R_1 , R_2 , R_3 , R_4 M) \cdot Y $^{-}$ (II)

【上記式中、Mは周期律表のVA族に属する五価元素を表わし、Y $^{-}$ はC l^{-} 、HSO $_4^{-}$ 、NO $_3^{-}$ 等の如き安定な無機陰イオンを表わし、そして R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、互いに同じ又は異なるものであって、水素原子又は以下に記載するような実用上の理由のために70個までそして好ましくは25〜40個の全炭素原子数を有する炭化水素一価基を表わす】によって表わすことができる第四級塩よりなる。

【0030】MがN、P、As又はSb原子のどれであるかによって、その対応するオニウム塩即ちアンモニウム(N)、ホスホニウム(P)、アルソニウム(As)、スチボニウム(Sb)が得られる。

【0031】更に、オニウム塩の源として、ポリスチレン又はシリコーン型のマクロ多孔性重合体マトリックスに固定されたオニウム塩好ましくは塩化物を用いることができる。このマトリックスは、公知の従来技術に従って調製することができ又は市場で入手可能である。

【0032】重合体マトリックスに固定されたオニウム塩を用いて得られる化合物は、オレフィン用のエポキシ化触媒として有用である。

【0033】かくして、本発明の目的は、水性酸相中に含有された含酸素タングステン誘導体と、P及びAsの中から選定される元素の含酸素誘導体と、過酸化水素とを、マクロ多孔性重合体ポリスチレン又はシリコーン樹脂に固定されたオニウム塩と反応させることによって製造されることを特徴とするマクロ多孔性重合体ポリスチレン又はシリコーン樹脂に固定されたエポキシ化触媒をも提供することである。

【0034】この製造プロセスでは、水性相のpHは好ましくは4よりも低くそして更に好ましくは2よりも低いが、通常それはゼロより下ではない。

【0035】これらの樹脂に固定された触媒の正確な構造は確められなかった。便宜上、これらは以下において“樹脂固定触媒”と称されている。

【0036】樹脂固定触媒は、水性及び有機溶剤中に不

溶性であり、従って、有機液体／水性液体／固体組の三成分系において特に有効であることが判明した。これらは、それらの不溶性によって反応の終りにおいて回収可能であるために特に有益であることが判明した。

【0037】最後に、式(I)の化合物の製造法では、先に定義した如き式(II)において $M=N$ の場合の第四級アンモニウム塩は、存在する反応系において第四級種を生成することができる対応する第一、第二及び第三アミンによって置き換えることができる。

【0038】式(I)の化合物の製造法では、オニウム塩に対する有機溶剤として、一般には、 W/P 又は W/As 化合物を含有する水性相と実質上不混和性で且つ反応生成物を可溶化することができる不活性溶剤が使用される。

【0039】この目的に対して特に適合するものは、ベンゼン、トルエン、キシレン等の如き芳香族炭化水素及びジクロルメタン、ジクロルエタン、トリクロルエタン、クロルベンゼン等の如き塩素化炭化水素であることが判明した。

【0040】本発明の目的である式(I)の化合物の製造では、過酸化水素及び可溶性含酸素 W —及び P —又は As 誘導体を含有する水性相の pH 値は、4より下そして好ましくは約2よりも下に維持される。通常、 pH はゼロよりも低くない。 pH は、必要に応じて、鉱酸によって調節される。

【0041】各反応体のモル比に関して言えば、これらは化合物(I)の生成に対して臨界的な値ではないが、しかしながら、次の比率が生成物の収率及び純度に関して有益な結果をもたらした値である。

【0042】かくして、好ましくは、 P 又は As として表わして P 又は As 化合物1モル当り、 W として表わして少なくとも4モルの W 化合物及び2モルまでのオニウム塩が使用される。

【0043】上記の値は最適な値であり、そしてそれよりも多くの量の P 又は As 化合物は何等利益をもたらさないが、それよりも多量のオニウム塩は純度の徐々の低下を引き起こす。

【0044】 H_2O_2 に関して言えば、 W (VI)化合物1モル当り約2.5～約6モルで十分である。これよりも多くの値は、有益でないけれども、使用して差しつかえない。上記量の H_2O_2 に対してVIよりも低い原子価を有する W 化合物を使用する場合には、 W をVIの酸化状態にするのに必要な量を加えなければならない。

【0045】水性相並びに有機相中における反応体の濃度は臨界的なパラメーターではなく、このことは反応時間についても言える。

【0046】本発明に従って得られた式(I)の化合物は、結晶性固体又は濃厚な油状液体のどちらかの物理的状态をとることができる。

【0047】一般的には、これらは、通常の有機溶剤例

えばアルコール、ケトン、塩素化炭化水素、芳香族炭化水素等、具体的に言えば、メチルアルコール、エチルアルコール等、アセトン、エチルメチルケトン等、塩化メチレン、ジクロルエタン等、ベンゼン、トルエン、キシレン等に可溶性であることが判明した。

【0048】これに反して、化合物(I)は、炭素原子数及び(又は)用いるオニウム塩の $R_1 \sim R_4$ からの基の性状の直接的な函数として水中にほとんど可溶性でないか又は不溶性であることが判明した。この水溶解度は、20個程の低い全炭素原子数を持つ塩の場合にはかなり高くなる。

【0049】最後に、本発明の化合物は、これらを先に例示の用途に対して特に適合するようにする活性酸素を持つことが判明した。

【0050】有効な操作態様に従えば、式(I)の化合物は次の方法で得られる。

【0051】含酸素 W (VI)誘導体(例えばタングステン酸)及び P (V)又は As (V)の含酸素誘導体(例えば磷酸又は砒酸)を所定のモル比で pH 値が2よりも低い(場合によっては鉱酸で調整)水性懸濁液又は溶液にし、そしてこれを攪拌下に H_2O_2 水溶液によって所望の比率において約20～約80℃の温度で処理する。

【0052】次いで、所定量のオニウム塩を水と不混和性の有機溶剤(ジクロルエタン、ベンゼン等)中に溶解させた溶液を攪拌下に好ましくは室温で混合する。

【0053】得られた二相混合物を攪拌下に15～30分間保つ。もしかして形成された生成物が固体状態であるならば、これは、濾過等によって二相混合物から直接分離される。別の場合には、有機相を分離濾過し次いで減圧下に40～50℃の温度で蒸発させ、これによって式(I)の化合物を固体又は濃厚油のどちらかの形態で得る。

【0054】別法として、特に H_2O 中に可溶性のオニウム塩の存在下において、単一の水性相で操作することが可能である。この場合には、生成物の分離は、濾過によって(もし固体であるならば)又は溶剤による水性相の抽出によって(もし油状であるならば)達成される。

【0055】次に、樹脂固定触媒は、先に記載の如くして W の化合物(例えばタングステン酸)及び As の化合物(例えば砒酸)又は P の化合物(例えば磷酸)を水性酸相において H_2O_2 で好ましくは20～80℃の温度で処理することによって得られる。次いで、約60～約100℃の温度において攪拌を約2時間続けながら、有機溶剤(例えばトルエン)及び重合体に固定されたオニウム塩好ましくは塩化物の形態のものを加える。次いで、樹脂固定触媒を例えば濾過によって分離する。

【0056】先に記載したように、本発明の目的である式(I)の化合物及び樹脂固定触媒は、オレフィン用のエポキシ化触媒として使用するときには、相移動触媒作用に応じて用いることができ、水性液体—有機液体では

触媒 (I) 又は水性液体／有機液体／固体では樹脂固定触媒が使用される。

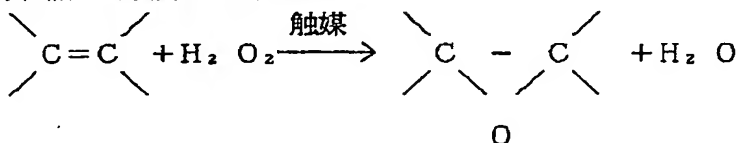
【0057】更に、式 (I) の化合物は、通常の方法で、例えば粘土、ボーキサイト、けいそう土、アルミナ、軽石、ゼオライト等の如き多孔質で不活性の固体物質上に担持させることができる。

【0058】この担持は、通常の方法に従って担体に化合物 (I) を含有する溶液を広範囲即ち例えば重量比で約 0.01 : 1 ~ 約 0.05 : 1 の範囲内の化合物 (I) / 担体比によって連続的に含浸させることによって達成される。

【0059】化合物 (I) を酸化剤若しくは触媒のどちらかとして又は樹脂固定触媒を触媒として使用するのが可能である酸化反応としては、先に記載の如きオレフィンのエポキシ化、スルフィドのスルホキシドへの酸化等が挙げられる。

【0060】更に具体的に言えば、先に記載の如き式 (I) を有する化合物及び樹脂固定触媒は、水性液体／有機液体又は水性液体／有機液体／固体又は水性－有機液体／溶剤技術に従って H₂ O₂ を酸化剤として用いるオレフィン性化合物のエポキシ化触媒として最も有効な用途を有している。

【0061】本発明の目的である化合物 (I) によって触媒される H₂ O₂ でのオレフィンのエポキシ化反応の場合には、相移動系中において、一般には、(a) 本発明の目的である触媒 (I)、エポキシ化しようとするオレフィン及び溶剤を実質上含有する有機相、及び (b) H₂ O₂ を実質上含有する水性相、より実質上なる水性液体*



によって表わすことができるエポキシ化反応は、先に記載したように、水性／有機二相系中において、本発明の目的である先に定義した如き触媒 (I) の存在下に激しい攪拌下に行われる。

【0067】有機相はオレフィン及び有機溶剤を含有し、これに対して水性相は過酸化水素を含有する。

【0068】樹脂固定触媒を用いる場合には、反応は、先に記載したような水性液体／有機液体／固体系の存在の場合における同じ操作条件で行われる。

【0069】操作温度及び圧力は、オレフィンの反応性及び性状によって、また過酸化水素及び用いる触媒の安定性によって実用に応じて決定される。

【0070】0 ~ 120℃ の温度及び大気圧 ~ 100 気圧の圧力が概して操作上十分であると見なすべきである。

【0071】本発明に従ってエポキシ化反応を施すことができるオレフィンは、次の式

* / 有機液体中において操作が行われる。

【0062】別法として、担体上に担持された樹脂固定触媒又は触媒 (I) が第三の固体相 (c) を形成することができる。

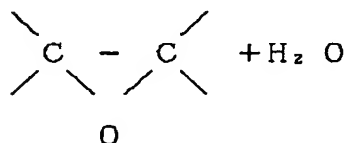
【0063】本発明の目的である化合物 (I) 及び樹脂固定触媒を上記の技術に従った触媒として使用すると、H₂ O₂ をずっと希薄な形態で 10 % 以下の濃度でさえも使用することが可能になり、同時に、系を適当な溶剤の使用によって均一化する必要性 (従来技術の方法に遭遇した) なしに特に反応媒体から水を除去する厄介な操作に頼る必要なしにオレフィンのエポキシドに対する高い選択性と共に H₂ O₂ それ自体の高い転化率を得ることが可能になる。

【0064】かくして、この種の反応に応用したときに本発明の化合物 (I) 及び樹脂固定触媒を最もよく特徴づける面は、有機金属化合物を基材とし活性酸素を含有しそして均質又は不均質相中において作用する最良の触媒系で得ることができるよりも優秀な結果が提供され、しかもかかる触媒系とは異なって、上記の相移動技術に従って使用するのに異例な程適合しこれによって経済上及び操作上の利益が得られることが判明したことである。

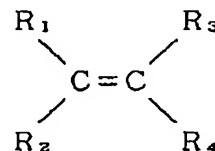
【0065】本発明の目的である化合物 (I) 及び樹脂固定触媒を触媒として用いるオレフィンのエポキシ化反応は、次の操作条件下で行われるのが好ましい。

【0066】次の反応経路、

【化1】



【化2】



【上記式中、R₁、R₂、R₃ 及び R₄ は、反応条件下に不活性の官能基で任意に置換され、そしてそれぞれ水素原子又は 30 個までの炭素原子を有するアルキル及びアルケニル、任意に分枝形態にある 3 ~ 12 個の炭素原子を有するシクロアルキル及びシクロアルケニル、6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリール、アルキルアリール、アルケニルアリールの如き炭化水素基を表わし、更に、R₁、R₂、R₃ 又は R₄ 基は、隣接する基と一緒に、環中に 12 個までの炭素原子を有するアルキル又はアルケニル基を表わす】によって表わすことが

きる。

【0072】反応条件下に不活性な置換基は、例えば、ヒドロキシ、ハロゲン（Cl、Br、F、I）、ニトロ、アルコキシ、アミン、カルボニル、カルボン酸、エステル、アミド、ニトリル等の基である。

【0073】先に記載したように、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 基はアルケニルであってもよく、換言すれば、本発明に従った方法は、共役又は非共役のジエン、トリエンの如きポリオレフィンにも応用することもできる。

【0074】本発明に従ったエポキシ化に適合するオレフィンの例としては、プロピレン、ブテン、ペンテン及び一般には20個までの炭素原子を有する線状又は分枝状モノ及びジオレフィン、シクロヘキセン、ノルボルネン、リモネン、カンフェン、ビニルシクロヘキセン、スチレン、 α -メチルスチレン、インデン、スチルベン等、ハロゲン化アリルの如きハロゲン化不飽和アルキル、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、オレイン酸等の如き不飽和酸及びそれらのエステル、アリルアルコール等の如き不飽和アルコール及びそれらのエステル、不飽和アルデヒド、不飽和ケトン等のような不飽和アルキル、脂環式、アルキルアリール炭化水素が挙げられる。

【0075】反応時間は、用いる触媒の性状並びに溶剤及びオレフィンの種類に左右される。一般には、反応を完了させるのに、数分から数時間の反応時間で全く十分である。

【0076】触媒は、過酸化水素1モル当り金属0.001~1g/原子好ましくは約0.005~約0.05g/原子の量で用いられる。

【0077】更に、化合物(I)の混合物を用いることもできる。この種の混合物は、例えば、市販のオニウム塩混合物を使用して得ることができる。

【0078】先に記載したように、反応は、相移動条件下において例えば水性液体/有機液体二相系において行われる。

【0079】より具体的に言えば、有機相(a)は適当な過剰で用いられる同じ反応性オレフィンより任意に構成されてよく、又はこれは有機溶剤中に溶解させた反応性オレフィンより構成されてよい。

【0080】有機相の溶剤としては、水性相と実質上不混和性の不活性溶剤が使用される。有効な結果は、ジクロロメタン、トリクロロメタン、クロロエタン、クロロプロパン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ジ-及びトリクロロプロパン、テトラクロロプロパン、クロロベンゼン等の如き塩素化炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の如き芳香族炭化水素、酢酸エチルの如きアルキルエステル又はこれらの適当な混合物を用いることによって得られる。

【0081】有機相(a)の種類の選択は、当業者には、例えば、出発オレフィンの反応性及び反応に対して

用いるパラメーターによって決定される。有機相中に上記の不活性溶剤を用いるような場合には、溶剤中におけるオレフィンの濃度は本法の実施に関して厳密なものではない。

【0082】有機相中におけるオレフィン濃度の使用可能な値は約5~約95重量%であるけれども、それよりも高い値又は低い値の両方ともそれらの実用性の範囲内で使用可能である。

【0083】最後に、水性相中における過酸化水素の濃度は、約0.1~約70%の間に維持することができる。

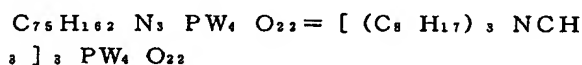
【0084】それにもかかわらず、本発明の目的である触媒の使用によって行われるエポキシ化反応は、過酸化水素の低い濃度値で操作できるという利益を提供する。この濃度の有効な値は1~約10%であることが判明したが、しかしそれよりも低い値もなお使用可能である。これは、従来技術によって使用される70%よりも高い濃度の溶液の調製（これは費用がかさむ）及びプロセスを通じてかかる高濃度を維持する必要性による操作上の安全性の問題と比較して本発明の経済上の好ましい面である。

【0085】ここで本発明を次の実施例によって更に説明するが、これらの実施例は単なる例示の目的で提供されるものである。

【0086】収率は、化合物(I)及び樹脂固定触媒の製造に用いられるオニウム塩の量を基にして計算された。 w/v は、重量/容量を表わす。

【0087】例1

ピーカーに、2.50gの H_2WO_4 （10ミリモル）及び30%濃度 w/v （300g/l）にある7mlの H_2O_2 （約62ミリモル）を入れた。このタングステン酸懸濁液を攪拌下に約60℃でタングステン酸の完全溶解まで維持した。冷却後、得られた無色溶液に0.62mlの40% w/v H_3PO_4 （400g/l）（2.5モル）を加えた。かくして得た溶液を H_2O で30mlに希釈し、次いで濾過し、そして滴下漏斗及び攪拌機を備えた反応器に導入した。次いで、攪拌下に、反応器に、40mlの塩化メチレン中に溶解させた1.60gのメチルトリオクテチルアンモニウムクロリド（約4ミリモル）を約2分で滴下した。更に15分間の攪拌後、有機相を分離し、濾過し、そして減圧下に40~50℃で蒸発させた。これによって、2.82g（使用したオニウム塩を基にして95.9%）の濃厚な無色油が得られた。これは、百分率分析によれば、次の式を有することが判明した。



【0088】

【表1】

11

元素分析	理論値%	実測値%
C	40.49	40.35
H	7.34	7.42
N	1.89	1.85
P	1.39	1.32
W	33.06	32.79

【0089】活性 [O] 実測値 (酢酸中でヨードメトリ
ーによって測定) = 4.33%、

活性 [O] 理論値 (6つのO_{cc}として計算) = 4.315%。

分子量 (CHCl₃ 中で) = 2190 (理論値 = 2224.7)。

【0090】例2

本例は例1における如くして実施されたが、しかしメ
ルトリオクチルアンモニウムクロリドの代わりに1.5
6gのテトラヘキシルアンモニウムクロリド (約4ミリ
モル) を40mlのベンゼン中に溶解させて用いた。次い
で、二相混合物から白色固体を直接分離し、これを濾過
し、H₂Oで洗浄し、次いで少量のベンゼンで洗浄しそ
して最後に多孔板上で乾燥させた。これによって2.3
5g (80.8%) の生成物が得られた。これは、百分
率分析によれば、次の式を有することが判明した。

$C_{72}H_{156}N_3PW_4O_{22} = [(C_6H_{13})_4N]_3PW_4O_{22}$

【0091】

【表2】

元素分析	理論値%	実測値%
C	39.62	39.17
H	7.20	7.19
N	1.92	1.90
P	1.42	1.44
W	33.70	33.57

【0092】活性 [O] 実測値 = 4.42% ; 活性
[O] 理論値 (6つのO_{cc}として計算) = 4.40%。

分子量 (CHCl₃ 中で) = 2210 (理論値 = 2182.6)。

【0093】例3

本例は例2におけるようにして操作したが、しかしH₃
PO₄の代わりに0.78gのNaHASO₄・7H₂O (2.5ミリモル) を3~4ccのH₂Oに溶解させそ
して3.5mlのH₂SO₄ (30%濃度) で酸性化して
用いた。次いで、この二相混合物から白色固体を直接分
離し、これを濾過し、先ずH₂Oで次いで少量のベンゼ
ンで洗浄しそして最後に多孔板上で乾燥させた。これに
よって2.4g (79.7%) の生成物が得られた。これ
は、百分率分析によれば、次の式を有することが判明
した。

$C_{72}H_{156}N_3AsW_4O_{24} = [(C_6H_{13})_4N]_3AsW_4O_{24}$

12

【0094】

【表3】

元素分析	理論値%	実測値%
C	38.29	38.36
H	6.96	6.97
N	1.86	1.89
As	3.32	3.24
W	32.57	32.57

【0095】活性 [O] 実測値 = 5.61%

10 活性 [O] 理論値 (8つのO_{cc}として計算) = 5.67%

分子量 (CHCl₃ 中で) = 2200 (理論値 = 2258.6)。

【0096】例4

本例は例1における如くして実施されたが、しかしメ
ルトリオクチルアンモニウムクロリドの代わりに1.3
6gのテトラブチルアンモニウムビスルフェート (約4
ミリモル) を水と不活性の有機溶剤ではなく15mlのH
₂O中に溶解させて用い、かくして単一の水性相中で操
作した。次いで、沈殿した白色固体を濾過し、少量のH
₂O (10ml) で洗浄しそして多孔板上で乾燥させた。
これによって2.2g (87.8%) の生成物が得られ
た。この生成物は、H₂O中に一部分可溶性でそして通
常の溶剤 (ジクロロエタン、アセトン、CH₂Cl₂、
等) 中に極めて可溶性であることが判明した。また、こ
れは、百分率分析によれば、次の式を有することが判明
した。

$C_{48}H_{108}N_3PW_4O_{24} = [(C_4H_9)_4N]_3PW_4O_{24}$

30 【0097】

【表4】

元素分析	理論値%	実測値%
C	30.70	30.74
H	5.80	5.82
N	2.24	2.23
P	1.65	1.59
W	39.17	39.34

【0098】活性 [O] 実測値 = 6.76%

活性 [O] 理論値 (8つのO_{cc}として計算) = 6.815%

分子量 (CH₂Cl₂ 中で) = 1930 (理論値 = 1878)

【0099】例5

本例は、例1における如くして実施されたが、しかしH
₃PO₄の代わりに0.78gのNa₂HASO₄・7H₂O (2.5ミリモル) を3~4mlのH₂O中に溶解
させそして3.5mlのH₂SO₄ (30%濃度) で酸
性化して用いた。これによって2.76g (93.5
%) のワックス状生成物が得られた。この生成物は、百
分率分析によれば、次の式を有することが判明した。

13

$C_{75}H_{162}N_3AsW_4O_{20} = [(C_3H_{17})_3NCH_3]_3AsW_4O_{20}$

【0100】

【表5】

元素分析	理論値%	実測値%
C	40.27	40.47
H	7.30	7.32
N	1.88	1.89
As	3.35	3.40
W	32.69	32.60

【0101】 活性 [O] 実測値 = 2.75%

活性 [O] 理論値 (4つのO₄として計算) = 2.86%

分子量 (CHC1₃ 中で) = 2225 (理論値 = 2236.6)。

【0102】 例6

本例は例4における如くして操作されたが、しかしH₂PO₄の代わりに0.78gのNa₂HAsO₄・7H₂O (2.5モル)を3~4mlのH₂O中に溶解させ、3.5mlのH₂SO₄ (30%濃度)で酸性化して用いた。これによって2.18g (84.8%)の白色固体が得られた。これは、百分率分析によれば、次の式を有することが判明した。

$C_{48}H_{108}N_3AsW_4O_{24} = [(C_4H_9)_4N]_3AsW_4O_{24}$

【0103】

【表6】

元素分析	理論値%	実測値%
C	29.99	29.67
H	5.66	5.61
N	2.19	2.17
As	3.90	3.85
W	38.28	38.30

【0104】 活性 [O] 実測値 = 6.60%、

活性 [O] 理論値 (8つのO₄として計算) = 6.6%。

【0105】 例7

ピーカーに、3.30gのNa₂WO₄・2H₂O (10ミリモル)、30mlのH₂O及び0.55gのNaH₂PO₄・H₂O (4ミリモル)を入れた。次いで、この懸濁液をH₂SO₄ (30%濃度)でpH=1に達するまで酸性化してから、これに40w/v濃度にある3mlのH₂O₂ (35ミリモル)を混入した。得られた濾過液に、例2におけるようにしてテトラヘキシルアンモニウムクロリド (1.56g)を加えた。これによって2.30g (79%)の白色固体が得られた。これは、例2の生成物に相当した。

【0106】 例8 (樹脂固定触媒)

ピーカーに、14gのH₂WO₄ (56ミリモル)、及び30%w/v濃度にある39mlのH₂O₂ (344ミ

14

リモル)を入れた。このタングステン酸懸濁液を攪拌下に約60℃においてタングステン酸の完全溶解が達成されるまで維持した。冷却後、得られた無色溶液に40%w/v濃度の3.45mlのH₂PO₄ (14ミリモル)を加えた。次いで、この溶液をH₂Oで120mlに希釈してから濾過した。次いで、40~50mlのトルエンを加えた。かくして得られた混合物中に、次いで、ポリスチレンマトリックスに担持された8.75gのヘキシルトリブチルホスホニウムクロリド (0.62ミリ当量のC1⁻/樹脂1g)をオニウム塩として導入し、そして全体を激しい攪拌下に80℃で2時間加熱した。次いで、この樹脂を濾過し、少量の水次いでトルエンで洗浄し、その後に多孔板上で乾燥させた。これによって15.5%のタングステンを含有する11.6gの樹脂が得られた。

【0107】 例9

30mlの保持容量を有しそしてブレード攪拌機、温度計及び還流冷却器を備えた4口フラスコに、15mlのH₂O₂、40.14%w/v濃度にある10.5mlのH₂O₂ (約124ミリモルに相当する)、1.41gの例1の化合物 (2.53ミリモルのWに相当する)を1,2-ジクロロエタン中に溶解させたもの及び31mlの1-オクテン (約200ミリモル)を導入した。次いで、混合物を激しい攪拌下に迅速に70℃までにしてから、この温度で45分間維持した。終りに、ヨードメトリーによって水性相中にある1.24ミリモルの未反応H₂O₂、そしてガスクロマトグラフィーによって有機相中にある109.2ミリモルの1,2-エポキシオクタンが測定された。これらは、99%の過酸化水素転化率及び消費された過酸化水素に基づく89%のエポキシド選択率に相当した。

【0108】 例10

例9におけると同じ操作に従ったが、しかし1-オクテンの代わりに1-ドデセン (44.3ml、約200ミリモル)を用いた。終りに、1.74ミリモルの未反応H₂O₂ (転化率:98.6%)及び116.6ミリモルの1,2-エポキシドデカン (選択率:消費されたH₂O₂を基に計算して95%)が測定された。

【0109】 例11

例9に記載の操作を実施したが、しかし、1-オクテンの代わりに塩化アリル (32.8ml、約400ミリモル)、1,2-ジクロロエタンの代わりにベンゼンを用いそして60℃ (浴温度)で3時間操作した。終りに、0.75ミリモルの未反応H₂O₂ (転化率:99.4%)及び99.8ミリモルのエピクロヒドリン (選択率:H₂O₂を基にして81%)が測定された。

【0110】 例12

例9の操作を反復したが、しかし、例1の化合物の代わりに例3の化合物 (3.54ミリモルのWに相当する2g)を用いた。終りに、1.24ミリモルの未反応H₂

O₂ (転化率: 99%) 及び110.5ミリモルの1, 2-エポキシオクタン (選択率: H₂ O₂ を基にして90%) が測定された。

【0111】例13

本例は例1における如くして操作されたが、しかしメチルトリオクチルアンモニウムクロリドの代わりに平均式 C₃₇H₇₅NCI を有する2.30gのジメチル [ジオクタデシル (75%) - ジヘキサデシル (25%)] アンモニウムクロリド [AKZO Chemie Italia S. p. A. によって製造販売されるARQUAD

2HT] (約4ミリモル) を40mlの塩化メチレン中に溶解して用いた。有機相 (紙で予備的に濾過) を減圧下に40~50℃で蒸発させることによって、3.40g (用いたオニウム塩を基にして93%) の白色固体が得られた。これは、百分率分析によれば、次の平均式を有することが判明した。



【0112】

【表7】

元素分析	理論値%	実測値%
C	48.84	48.79
H	8.64	8.74
N	1.54	1.53
P	1.135	1.15
W	26.95	26.75

【0113】活性 [O] 実測値 = 3.51%、

活性 [O] 理論値 (6つのO₂として計算) = 3.52%

平均分子量 (1, 2-ジクロロエタン中で) = 2940 (理論値 = 2729.68)

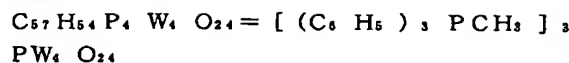
【0114】例14

例9の操作を実施したが、しかし例1の化合物の代わりに例13の化合物 (2.5ミリモルのWに相当する1.71g) を用い、1, 2-ジクロロエタンの代わりにベンゼン (20ml) を用いそして反応時間を90分間に延長した。終りに、18.6ミリモルの未反応H₂O₂ (転化率: 85%) 及び88ミリモルの1, 2-エポキシオクタン (選択率: 消費されたH₂O₂ を基にして83.5%) が測定された。

【0115】例15

本例は例1における如くして操作されたが、但し、メチルトリオクチルアンモニウムクロリドの代わりに1.25gのトリフェニルメチルホスホニウムクロリド (4ミリモル) を40mlの塩化メチレン中に溶解して用いた。有機相 (紙で予備的に濾過) を減圧下に45~50℃で蒸発させることによって、白色固体が得られた。これは、百分率分析によれば、次の式を有することが判明し

た。



【0116】

【表8】

元素分析	理論値%	実測値%
C	34.53	34.49
H	2.75	2.90
P	6.25	6.40
W	37.10	36.80

【0117】活性 [O] 実測値 = 6.33%

活性 [O] 理論値 (8つのO₂として計算) = 6.46%

分子量 (1, 2-ジクロロエタン中で) = 2120 (理論値 = 1982.28)。

【0118】例16

例9を反復したが、しかし例1の化合物の代わりに例5の化合物 (2.5ミリモルのWに相当する1.4g) を用いそして反応時間を35分間に短縮した。終りに、0.75ミリモルの未反応H₂O₂ (転化率: 99.4%) 及び99.0ミリモルの1, 2-エポキシオクタン (選択率: H₂O₂ を基にして80.3%) が測定された。

【0119】例17

例9を反復したが、しかし、例1の化合物の代わりに例8のポリスチレンマトリックスに担持された触媒 (約8ミリモルのWに相当する9gの樹脂) を用い、そして反応時間を2時間に延長させた。終りに、1.74ミリモルの未反応H₂O₂ (転化率: 98.6%) 及び97.8ミリモルの1, 2-エポキシオクタン (選択率: H₂O₂ を基にして80%) が測定された。

【0120】例18

35mlのベンゼン中に例1の化合物を11.3g (約5.1ミリモルに相当する) 溶解させたものに、25mlのシクロヘキサン (約200ミリモル) を加えた。この混合物を攪拌下に保ちながら70℃にし、そしてこの温度に1時間維持した。終りに、ガスクロマトグラフィーによって1.93g (19.7ミリモル) のエポキシシクロヘキサンが測定された。

【0121】例19

本例は例18における如くして操作されたが、しかしシクロヘキセンの代わりに1-オクテン (31ml, 約200ミリモル) を用いた。終りに、ガスクロマトグラフィーによって2.93g (22.9ミリモル) の1, 2-エポキシオクタンが測定された。

フロントページの続き

(72)発明者 マルコ・リッチ

イタリア国ノバラ、ピア・プレシア、５